

REKAM JEJAK KIMIA PERMUKAAN SiO₂ PRODUKSI FASILITAS TEKNOLOGI PEMURNIAN ZIRKONIUM PSTA

SURFACE CHEMISTRY TRACKING OF SiO₂ PRODUCT OF PSTA-ZIRCONIUM PURIFICATION TECHNOLOGY FACILITY

Muzakky

Pusat Sains dan Teknologi Akselerator, BATAN
Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 ykbb, Yogyakarta 55281
e-mail: muzakkyi@batan.go.id

Diterima 24 November 2017, diterima dalam bentuk perbaikan 19 Januari 2018, disetujui 3 Maret 2017

ABSTRAK

REKAM JEJAK KIMIA PERMUKAAN SiO₂ PRODUKSI FASILITAS TEKNOLOGI PEMURNIAN ZIRKONIUM PSTA. Telah dilakukan rekam jejak kimia permukaan SiO₂ produksi fasilitas teknologi pemurnian zirkonium PSTA. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk melakukan perekaman jejak gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) serta grup air (OH) di permukaan produk hasil pemurnian SiO₂ gel. Parameter proses pemurnian memakai variable fungsi suhu, waktu dan konsentrasi asam HF. Rekam jejak SiO₂ gel dilakukan dengan Fourier- transform infrared (FT-IR) spectroscopy dan deteksi desorpsi pengotor Fe³⁺ memakai absorpsi serapan atom (AAS). Hasil Pemurnian SiO₂ gel dengan pelarut campuran HF dan HCl, maksimal dilakukan pada komposisi 1% HF dan 1N HCl pada suhu 80 °C selama 8 jam. Pada keadaan proses pemurnian 5%HF, suhu 100 °C dan waktu kontak 10 jam akan merusak gugus silanol, siloksan dan grup air. Keberhasilan pemurnian perlu dilakukan rekam jejak FTIR pada hasil pemurnian di panjang gelombang 3448 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹, 1103 cm⁻¹ dan 462 cm⁻¹ yang merupakan karakteristik dari SiO₂. Dengan munculnya puncak di sekitar panjang gelombang 1103 cm⁻¹ dapat diprediksi cuplikan terdapat mineral jenis α quart. Proses pemurnian SiO₂ gel yang dilakukan pada kondisi optimal, ternyata dapat menghilangkan pengotor dalam filtrat sebesar 60,4ml/l Fe³⁺ dari 100 mg/gr residu SiO₂

Kata kunci: SiO₂ gel, silanol, siloksan, grup air, FTIR, AAS.

ABSTRACT

SURFACE CHEMISTRY TRACKING OF SiO₂ PRODUCT OF PSTA-ZIRCONIUM PURIFICATION TECHNOLOGY FACILITY. Surface chemistry tracking of SiO₂ product of PSTA- Zirconium Purification Technology Facility had been done. The objective of the investigation is to track the functional groups of xylanol ($\equiv\text{Si-OH}$), siloxane ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) as well as water (OH) at the surface product of SiO₂ gel. The processing parameters conducted were temperature, time and concentration of HF acid. Tracking of SiO₂ gel was conducted by using Fourier- transform infrared (FT-IR) spectroscopy and the detection of Fe³⁺ impurities desorption using atomic absorption spectroscopy (AAS). The maximum purification product of SiO₂ gel by using the mixed-solution of HF and HCl, was done at the composition of 1% HF and 1N HCl as well as temperature of 80 °C for 8 hours. The purification process conducted at the condition of 5%HF, temperature of 100 °C and contact time of 10 hours would damage the functional groups of xylanol, siloxane and water. The successful of purification needs to conduct FTIR tracking on the purification product at the wavelengths of 3448 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹, 1103 cm⁻¹ and 462 cm⁻¹ which was the SiO₂ characteristic. The appearance of peaks around the wavelength of 1103 cm⁻¹ could be predicted that the sample containing the mineral of α quartz type. The purification processing of SiO₂ gel conducted at the optimum condition, could obviously remove the impurities in the filtrate as the amount of 60.4 ppm Fe³⁺ from 100 mg/gr SiO₂ residue.

Keywords: SiO₂ gel, xylanol, siloxane, water group, FTIR, AAS.

PENDAHULUAN

Silika atau SiO_2 banyak digunakan di dunia industri seperti pengisi katalis, bahan adsorben, kromatografi [1], sel surya, material biosensor [2], nanokomposite [3] dan sebagainya. Hal ini karena SiO_2 memiliki energi bebas yang tinggi, sehingga mudah diserap air di bawah suhu kamar dan membentuk hidroksilasi. Silika dalam sistem kimia permukaan terdiri dari kelompok gugus fungsi siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) dan gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) [1]. Kelompok gugus air (OH) dan silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) keberadaannya dipermukaan silika dapat mempengaruhi reaksi yang digunakan untuk merubah permukaan dengan alkil sesuai rekayasa seperti untuk obat [4]. Permukaan dengan gugus air(OH) dan grup silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) peran penting dalam selektivitas dan termodinamika pada proses modifikasi, perakitan maupun rekayasa pada permukaan silika. Oleh karena itu, penelitian dan pengetahuan tentang gugus air (OH) dan grup silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) harus menjadi perhatian bagi para perekayasa untuk menjadi bahan baru [3]. Sedangkan istilah permukaan itu sendiri akan dipahami sebagai batas padatan yang nonporous. Sedangkan permukaan itu sendiri diartikan sebagai batas yang tahan dan tidak tembus terhadap adsorbat nitrogen (nitrogen cair) yang sering digunakan untuk mengukur luas permukaan dengan alat surface area meter [5]. Permukaan silika yang aktif akan dipenuhi oleh gugus fungsi siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) dan gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) serta gugus air (OH) [5]. Bahkan bila terdapat sejumlah kecil material anorganik ataupun organik dari eksternal permukaan, maka proses ini bisa dikatakan sebagai permukaan yang termodifikasi atau terrekayasa [6]. Maka penelitian tentang kimia permukaan SiO_2 sangat menarik untuk dilakukan, yang bertujuan untuk rekayasa bahan baru yang bermanfaat dimasa mendatang.

Metarurgical Test Work (MTW) pasir zirkon dari Landak Kalimantan Barat yang telah dilakukan di Pusat Sains dan Teknologi Akselerator (PSTA) - BATAN Yogyakarta dengan umpan 500 gr, dan menghasilkan 420 gr SiO_2 gel berwarna putih kekuningan. Produk samping SiO_2 gel tersebut diproduksi terus menerus dan ditampung berupa limbah padat yang volumenya semakin banyak, tetapi sayang kemurniannya masih rendah [7]. Menurut Zhang [8], diperkirakan produk samping SiO_2 gel tersebut masih mengandung ZrO_2 , TiO_2 dan Fe_2O_3 cukup banyak, karena bahan baku proses pemurnian berasal dari pasir zirkon.

Terdapat beberapa literature tentang pemurnian SiO_2 [9-12], tetapi pelaksanaannya cukup sulit dan memakai bahan kimia yang mahal. Metode pemurnian yang sederhana memakai pelarut campuran asam HF dan HNO_3 dan memakai alat Teflon Bomb ternyata cukup andal. Metoda ini dipilih karena sesuai dengan sarana dan prasarana laboratorium di Bidang Teknologi Proses PSTA - BATAN, Yogyakarta. Keberhasilan pemurnian SiO_2 gel tersebut perlu diikuti dengan rekam jejak dari setiap tahapan perlakuan proses. Rekam jejak tersebut akan membantu peneliti sejauh mana penelitian cukup dilakukan dan dianggap optimal. Sehingga efisiensi suatu penelitian berbasis waktu dan biaya dapat tercapai. Beberapa peneliti telah memilih perekaman jejak gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) serta gugus air (OH) di permukaan silika memakai Raman spektroskopi [13], nuclear magnetic resonance (NMR) dan UV-Vis spektroskopi [14], serta fourier- transform infrared (FT-IR) *spectroscopy* [1]. Maka tujuan dari penelitian ini adalah untuk melakukan perekaman jejak gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) serta gugus air (OH) di permukaan produk hasil pemurnian SiO_2 gel. Sebagai parameter proses dilakukan fungsi suhu, waktu dan konsentrasi asam HF, sedangkan pelepasan ion Fe^{3+} dari permukaan SiO_2 gel akan diikuti dengan metoda serapan atom.

METODOLOGI

Bahan

Bahan-bahan yang dipergunakan meliputi umpan berupa SiO_2 gel hasil proses klorinasi di kelompok proses pemurnian zirkonium, bidang teknologi proses PSTA-BATAN Yogyakarta. Asam fluorida dan HNO_3 , pelet KBr, AgNO_3 buatan E Merck, gas asetilen dan aquadest buatan lokal laboratorium PSTA.

Alat

Alat yang dipergunakan berupa seperangkat alat teflon bomb digaster yang dilengkapi pengatur suhu berupa oven dengan suhu maksimal 150 °C. Timbangan Sartorius 4 digit, seperangkat *fourier transform infra red* (FTIR) IRTracer-100 buatan Shimadzu dan spektrometer serapan atom (SSA) tipe 50AA buatan Varian Techtron.

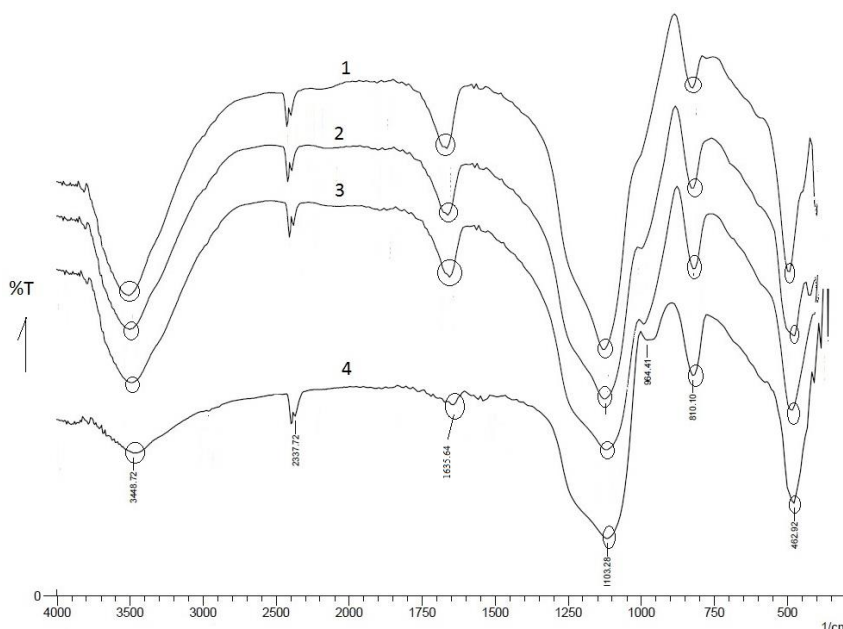
Tata kerja

Sebanyak 500 gr sample SiO_2 gel di treatment dengan air hangat (70°C - 80°C) sebanyak 100 ml hingga terbebas dari sisa ion Cl^- . Sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 8 jam. Sampel sebanyak 2 gr dikeringkan pada Teflon bomb digaster dan ditambah campuran asam yang terdiri 5 ml HF 40% dan 5 ml HNO_3 1N. Teflon bomb digaster ditutup, kemudian dimasukkan ke dalam oven dipanaskan pada suhu 100°C selama 5 jam. Pengerjaan sampel diulang dengan variasi suhu, waktu kontak dan konsentrasi HF. Hasil yang diperoleh ditempatkan hasil di dalam saringan memakai kertas saring Whatman 42, dan dibilas dengan aquades beberapa kali untuk menghilangkan sisa asam. Selanjutnya dikeringkan di dalam oven pada 110°C selama 8 jam. Produk akhir ditimbang dan dianalisis karakterisasinya dengan FTIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Rekam Jejak Data FTIR

Pemurnian cuplikan SiO_2 gel yang dilakukan memakai Teflon bomb digaster pada dasarnya seperti digesti biasa. Tetapi proses tersebut dilakukan pada suhu yang rendah, ruang tertutup dan waktu yang cukup lama. Sebagai permulaan pemurnian dilakukan dengan variasi waktu kontak dengan kondisi parameter tetap HF 5% dan HNO_3 1N, suhu 80°C sedangkan waktu kontak sebagai parameter peubah.



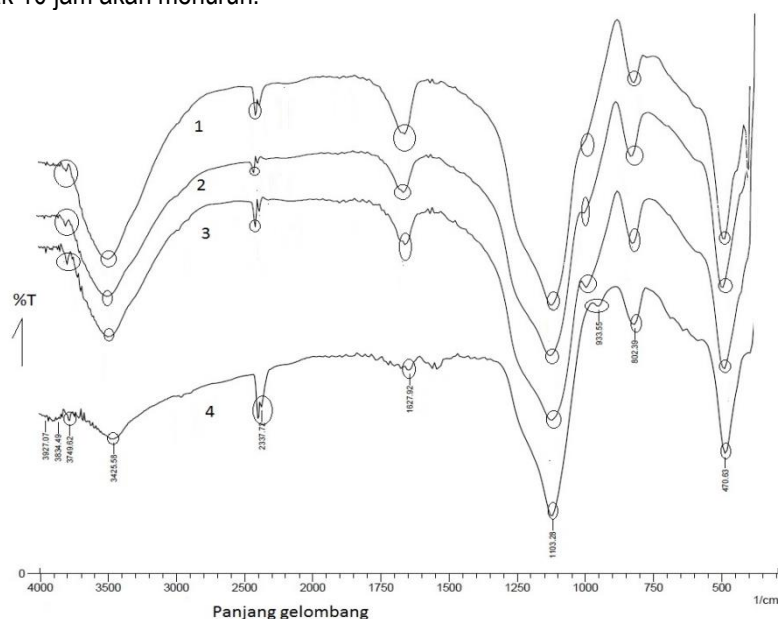
Gambar 1. Pola rekam jejak FTIR kimia permukaan SiO_2 gel sebagai fungsi waktu kontak.

Pada gambar 1 dapat diperlihatkan pengaruh pola rekam jejak permukaan SiO_2 gel dengan FTIR, dengan variable waktu kontak (1) 1 jam, (2) 5 jam, (3) 8 jam dan (4) 10 jam. Rekam jejak FTIR tersebut menunjukkan bahwa secara fisik kelompok silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) dan gugus air (OH) terdapat di semua variable waktu kontak. Hal ini terlihat di sekitar panjang gelombang 3448 cm^{-1} , dan diperkuat di munculnya puncak di sekitar 1635 cm^{-1} . Dengan demikian secara kimia kelompok air terdapat di permukaan SiO_2 gel [1]. Selanjutnya pada panjang gelombang 1103 cm^{-1} yang merupakan vibrasi perenggangan dan diperkuat adanya vibrasi tekuk di 462 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus siloksan dengan bentuk $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ [15]. Pada panjang gelombang 1103 cm^{-1} tersebut dapat diprediksi terdapatnya mineral jenis α quartz [16]. Kemudian adanya puncak di sekitar panjang gelombang 964 cm^{-1} dan 810 cm^{-1} , dapat diartikan bahwa permukaan SiO_2 gel terdapat gugus vibrasi perenggangan dari gugus $\equiv\text{Si-OH}$ [1]. Pada Gambar 1 diperlihatkan pada panjang gelombang 2337 cm^{-1} diprediksi merupakan vibrasi tekuk Si-O dari siloksan.

Selanjutnya pada Gambar 1, diperlihatkan bahwa pada waktu kontak 10 jam semua gugus aktif di permukaan SiO₂gel mengalami penurunan % T. Hal ini karena lamanya waktu kontak akan semakin rusaknya permukaan SiO₂gel karena terjadinya reaksi [17],

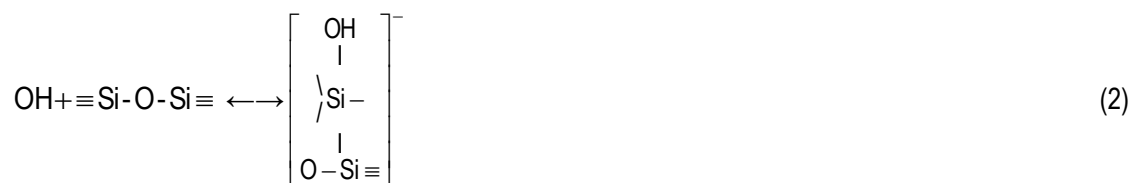


Akibat reaksi di atas menurut Stephen [17], ion F⁻ akan menyebabkan kerusakan elektron orbital oksigen baik gugus silanol (≡Si-OH), gugus siloksan (≡Si-O-Si≡) dan gugus air (-OH). Pada reaksi di atas akan terjadi melemahkan ikatan oksigen dengan adanya hidrogen. Akibatnya terjadi pelepasan Si dan hidrogen kedalam larutan, membentuk senyawa SiF₄ dan H₂O (reaksi 1). Hal ini menjawab mengapa hasil rekam jejak untuk variable waktu kontak 10 jam akan menurun.



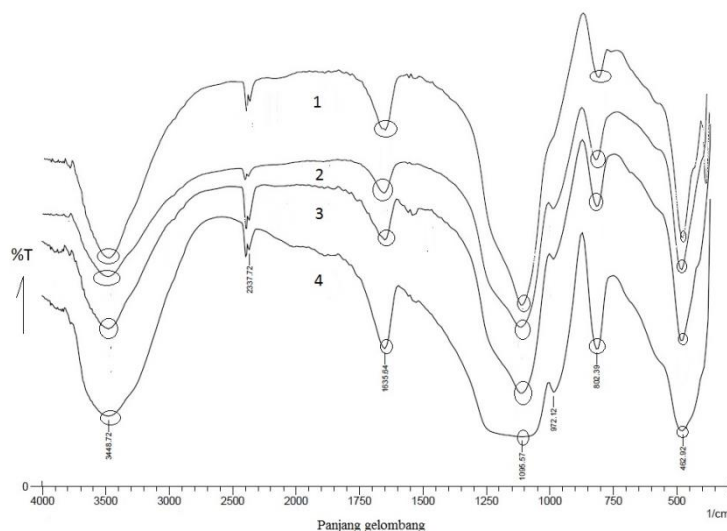
Gambar 2. Pola rekam jejak FTIR kimia permukaan SiO₂ gel sebagai fungsi konsentrasi HF.

Pada Gambar 2 dapat diperlihatkan rekam jejak FTIR sebagai fungsi variable konsentrasi HF masing-masing dengan konsentrasi HF (1) 0,1%, (2) 0,5 %, (3) 1,0% dan (4) 5%. Seperti halnya Gambar 1, puncak spesifik gugus-gugus silanol (≡Si-OH), gugus siloksan (≡Si-O-Si≡) dan gugus air (-OH) terdapat pada Gambar 2. Bahkan pada panjang gelombang 3749 cm⁻¹ merupakan grup silanol (≡Si-OH) organo silikon yang berindikasi ikatan dengan logam pengotor [18]. Pada Gambar 2, terlihat bahwa pada konsentrasi HF 5% rekam jejaknya mempunyai % T yang berbeda dengan yang lain. Hal ini terutama pada panjang gelombang 3425 cm⁻¹ dan 1627 cm⁻¹, yang merupakan karakteristik dari gugus air (OH). Hal ini karena terbentuknya dimer siloksan dipermukaan SiO₂ gel yang reaksinya [19],



Dengan terbentuknya dimer siloksan tersebut akan mengakibatkan menurunnya % T pada panjang gelombang 3425 cm⁻¹ dan 1627 cm⁻¹. Sebaliknya pada panjang gelombang 2337 cm⁻¹ tampak terjadi sedikit kenaikan %T. Hal ini kemungkinan karena terjadinya pelepasan donor proton oleh siloksan (≡Si-O-Si≡) dengan adanya ion F⁻ yang cukup dominan membentuk vibrasi tekuk Si-O. Akibatnya pada panjang gelombang 2337 cm⁻¹ mengalami sedikit kenaikan dan terjadi reaksi sbb [17]:





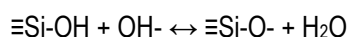
Gambar 3. Pola rekam jejak FTIR kimia permukaan SiO₂ gel sebagai fungsi suhu.

Pada Gambar 3 dapat diperlihatkan rekam jejak FTIR sebagai fungsi variable suhu masing-masing di (1) 60 °C, (2) 70 °C (3) 80 °C dan (4) 100 °C. Seperti halnya Gambar 1 dan 2, puncak spesifik gugus-gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), gugus siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) dan gugus air ($-\text{OH}$) terdapat juga pada Gambar 3. Pada Gambar 3 ternyata pada pemanasan 100 °C, rekam jejak permukaan SiO₂ gel khususnya di panjang gelombang 1103 cm⁻¹ mengalami puncak yang memanjang. Hal ini kemungkinan dikarenakan adanya relokasi dan penambahan pada gugus siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) pada permukaan SiO₂ gel. Relokasi diakibatkan bergabungnya 2 gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) membentuk gugus siloksan ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) dengan mengeluarkan air [19] yang reaksinya sbb:

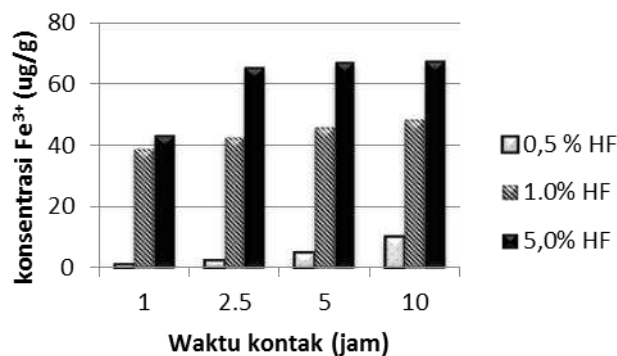


Desorpsi Pengotor Fe₂O₃

Menurut Poernomo [7] dan Zhang [8], bahwa konsentrat zirkon sebagai bahan baku SiO₂ gel sarat dengan pengotor Fe₂O₃ hingga mencapai 0,21%. Selanjutnya penelitian Rahnama [20] yang telah membuat nano-partikel (FeSO₄, FeSO₄/SiO₂, FeSO₄/SiO₂/TiO₂), yang dianalisis dengan FTIR. Ternyata karakteristik SiO₂ yang selalu muncul di sekitar panjang gelombang 3448 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹, 1103cm⁻¹ dan 462 cm⁻¹ tidak bisa membedakan cuplikan apakah nano-partikel tersebut bentuk FeSO₄/SiO₂ maupun FeSO₄/SiO₂/TiO₂, dan Yaohui [21] juga tidak dapat membedakan karakteristik cuplikan antara SiO₂ dengan Fe₃O₄@SiO₂. Menurut Tang [16], keberadaan pengotor Fe di dalam permukaan SiO₂ akan terikat secara kimia pada gugus silanol dari reaksi,



Berdasarkan uraian di atas dan hasil rekam jejak di Gambar 1, 2 dan 3 dilakukan analisis Fe³⁺ dengan alat AAS pada cuplikan filtrat dari variable konsentrasi HF (Gambar 2). Hasil desorpsi pengotor Fe₂O₃ sebagai ion Fe³⁺ dapat disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Desorpsi ion Fe^{3+} dalam filtrat pemurnian SiO_2 gel sebagai fungsi konsentrasi HF.

Dari Gambar 4 dapat diperlihatkan hubungan konsentrasi dan waktu kontak pada desorpsi yang dilakukan pada filtrat pemurnian SiO_2 gel sebagai fungsi konsentrasi HF dengan berbagai waktu kontak. Ternyata semakin tinggi konsentrasi HF konsentrasi ion Fe^{3+} yang terdesorpsi semakin tinggi. Kemudian semakin lama waktu kontak konsentrasi ion Fe^{3+} yang terdapat dalam filtrat akan semakin besar konsentrasinya. Penulis setuju dengan Kheloufi [12] bahwa pemurnian yang dilakukan pada quartz silica memakai pelarut campuran HF 20% dan HCl 1N, dapat menghilangkan pengotor Fe sebesar 40% secara catu.

KESIMPULAN

Pemurnian SiO_2 gel dengan pelarut campuran HF dan HCl, sebaiknya dilakukan pada komposisi 1% HF dan 1N HCl pada suhu 80 °C selama 8 jam. Pada keadaan proses pemurnian 5% HF, suhu 100 °C dan waktu kontak 10 jam akan memunculkan gugus silanol, siloksan dan grup air. Rekam jejak FTIR di panjang gelombang 3448 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1103 cm^{-1} dan 462 cm^{-1} yang merupakan karakteristik dari SiO_2 , ternyata dapat untuk memprediksi keberhasilan suatu proses pemurnian SiO_2 . Dengan munculnya puncak di sekitar panjang gelombang 1103 cm^{-1} dapat diprediksi cuplikan SiO_2 mengandung mineral jenis α quartz. Proses pemurnian SiO_2 gel yang dilakukan kondisi optimal, ternyata dapat menghilangkan pengotor dalam filtrat sebesar 60,4 ppm Fe^{3+} .

UCAPAN TERIMAKASIH

Dengan selesainya pembuatan makalah ini penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada Dr. Susilo Widodo, Suyanti S.Si. dan Ir. Herry Poernomo MT masing-masing sebagai Kapus PSTA, Kabid BTP dan Kapok TPZ yang banyak membantu dalam hal pendanaan melalui DIPA 2017. Penulis juga sangat berterimakasih kepada saudari Hasna Irfantiningtyas Sari yang telah banyak membantu di laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] L. Peng, W. Qisui, L. Xi, and Z. Chaocan, "Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 334, no. 1–3, pp. 112–115, 2009.
- [2] T. Isoda, R. Maeda, and A. Minohoshi, "Development of a Silica Surface Modified with Reactive Amino Group as an Immobilized Carrier for Use as Biosensor Material," vol. 27, no. 2, pp. 165–176, 2015.
- [3] M. Praeger, I. L. Hosier, A. S. Vaughan, and S. G. Swinger, "The effects of surface hydroxyl groups in polyethylene-silica nanocomposites," *33rd Electr. Insul. Conf. EIC 2015*, no. June, pp. 201–204, 2015.

- [4] X. Huang, N. P. Young, and H. E. Townley, "Characterization and Comparison of Mesoporous Silica Particles for Optimized Drug Delivery," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 2, 2014.
- [5] Iler, "the chemistry of silica chapter 6: The Surface Chemistry of Silica," *Chem. Silica*, pp. 622–729, 1979.
- [6] W. Y. D. Yong, Z. Zhang, G. Cristobal, and W. S. Chin, "One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 460, no. October, pp. 151–157, 2014.
- [7] Poernomo.H, "Informasi umum zirkonium," *BADAN TENAGA NUKLIR NASIONAL, PUSAT TEKNOLOGI AKSELERATOR DAN PROSES BAHAN. Jl. Babarsari Kotak Pos 6101 Ykbb Yogyakarta 55281*, 2012.
- [8] J. Zhang, L. Wang, and D. Jiang, "Decomposition process of zircon sand concentrate with CaO-NaOH," *Rare Met.*, vol. 31, no. 4, pp. 410–414, 2012.
- [9] I. B. Koki, "Efficiencies of Acid Digestion / Leaching Techniques in the Determination of Iron Concentrations in Soils from Challawa Industrial Estate Kano , Nigeria," *Merit Res. J. Environ. Sci. Toxicol.*, vol. 3, no. 5, pp. 65–71, 2015.
- [10] M. Abdisy, S. Al, L. P. Setiawan, M. Utami, and W. Trisunaryanti, "Study of acid leaching in the preparation of silicon from lapindo mud," *Int. J. Acad. Sci. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 31–36, 2014.
- [11] M. Khalifa, M. Hajji, and H. Ezzaouia, "Impurity removal process for high-purity silica production by acid leaching," *EPJ Web Conf.*, vol. 29, pp. 2–5, 2012.
- [12] A. Kheloufi, Y. Berbar, A. Kefaifi, S. A. Medjahed, and F. Kerkar, "Improvement of impurities removal from silica sand by using a leaching process," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 24, pp. 1513–1518, 2011.
- [13] Y. Yue, Y. Bai, and J. J. Wang, "Application of raman spectroscopy for tracing the status of silica fume in cementitious materials," *Int. Conf. Durab. Concr. Struct. ICDCS 2016*, no. ii, pp. 1–5, 2016.
- [14] M. Badertscher, P. Bühlmann, and E. Pretsch, *Structure Determination of Organic Compounds*. 2009.
- [15] L. T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica," *Colloids Surf.*, vol. 173, pp. 1–38, 2000.
- [16] C. Tang et al., "Surface chemistry and reactivity of SiO₂ polymorphs: A comparative study on α -quartz and α -cristobalite," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 1161–1167, 2015.
- [17] T. Stephen, "Thecorrosion of silicate materials by hydrogen gas and hydrofluoric Acid,thesis of University of California, Material & molecular Research Division" 2011.
- [18] P. J.Launer, "Infrared analysis of organosilicon compound: spectra-structure correlation,Laboratory for Materials,Inc, Burnt Hills University, New York" 2015.
- [19] A. A. Christy, "The Nature of Silanol Groups on the Surfaces of Silica, Modified Silica and Some Silica Based Materials," *Adv. Mater. Res.*, vol. 998–999, pp. 3–10, 2014.
- [20] H. Rahnama, A. Sattarzadeh, F. Kazemi, N. Ahmadi, F. Sanjarian, and Z. Zand, "Comparative study of three magnetic nano-particles (FeSO₄, FeSO₄/SiO₂, FeSO₄/SiO₂/TiO₂) in plasmid DNA extraction," *Anal. Biochem.*, vol. 513, no. September, pp. 68–76, 2016.
- [21] Y. Xu, Y. Zhou, W. Ma, S. Wang, and S. Li, "Applied Surface Science Highly sensitive and selective OFF-ON fluorescent sensor based on functionalized Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for detection of Zn²⁺ in acetonitrile media," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, no. 2013, pp. 705–710, 2013.